

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
5. Juni 2003 (05.06.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/047010 A2

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: **H01M** **MERGEL, Jürgen** [DE/DE]; Jan-von-Werth-Strasse 96, 52428 Jülich (DE).
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE02/04166
- (22) Internationales Anmeldedatum: 12. November 2002 (12.11.2002) **(74) Gemeinsamer Vertreter: FORSCHUNGSZENTRUM JÜLICH GMBH**; Fachbereich Patente, 52425 Jülich (DE).
- (25) Einreichungssprache: Deutsch **(81) Bestimmungsstaaten (national):** CA, US.
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch **(84) Bestimmungsstaaten (regional):** europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR).
- (30) Angaben zur Priorität: 101 57 139.9 21. November 2001 (21.11.2001) DE
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **FORSCHUNGSZENTRUM JÜLICH GMBH** [DE/DE]; Wilhelm-Johnen-Strasse, 52425 Jülich (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **DOHLE, Hendrik** [DE/DE]; Schroiffstrasse 32, 52224 Stolberg (DE).

Veröffentlicht:

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: DEVICE FOR CLEANING WASTE GASES FOR A DIRECT ALCOHOL FUEL CELL OR FOR A FUEL CELL STACK CONSTRUCTED THEREFROM

(54) Bezeichnung: VORRICHTUNG ZUR ABGASREINIGUNG FÜR EINE DIREKT-ALKOHOL-BRENNSTOFFZELLE, BZW. EINEN DARAUS AUFGEBAUTEN BRENNSTOFFZELLENSTAPEL

(57) Abstract: The invention relates to a device for cleaning waste gases for a direct alcohol fuel cell or for a direct alcohol fuel cell stack, comprising at least one supply line for supplying an oxidizing agent into a cathode space of a fuel cell and at least one evacuation line for evacuating waste gas out of a fuel cell. The supply line and evacuation line are arranged next to one another at least in one area and are separated by a porous layer. A catalytic converter is placed on the surface of the porous layer oriented toward the evacuation line. In the inventive waste gas cleaning device, the advantages of an internal utilization of heat and of an at least partial water circuit with an effective catalytic conversion and reduction of removed non-converted alcohol, particularly methanol, locally unite at one location of the fuel cell system. The waste gas cleaning device simultaneously serves to preheat and wet the supplied oxidizing agent and can be advantageously provided with a very compact design.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft eine Vorrichtung zur Abgasreinigung für eine Direkt-Alkohol-Brennstoffzelle oder einen Direkt-Alkohol-Brennstoffzellenstapel, umfassend wenigstens eine Zuführungsleitung zur Zuführung eines Oxidationsmittels in einen Kathodenraum einer Brennstoffzelle und wenigstens eine Abführungsleitung zur Abführung von Abgas aus einer Brennstoffzelle, wobei die Zuführungs- und Abführungsleitung zumindest in einem Bereich nebeneinander angeordnet und durch eine poröse Schicht getrennt sind. Auf der zur Abführungsleitung gerichteten Oberfläche der porösen Schicht ist ein Katalysator angeordnet. In der erfindungsgemässen Vorrichtung zur Abgasreinigung vereinigen sich die Vorteile einer internen Wärmenutzung und eines zumindest teilweisen Wasserkreislaufes mit einer effektiven katalytischen Umsetzung und Reduktion von ausgetragenen, nicht umgesetzten Alkohol, insbesondere Methanol, lokal an einem Ort des Brennstoffzellensystems. Die Vorrichtung zur Abgasreinigung dient gleichzeitig der Vorwärmung und Befeuchtung der zugeführten Oxidationsmittels und kann vorteilhaft sehr kompakt ausgestaltet werden.

WO 03/047010 A2

Beschreibung

Vorrichtung zur Abgasreinigung für eine Direkt-Alkohol-Brennstoffzelle, bzw. einen daraus aufgebauten Brennstoffzellenstapel

Die Erfindung betrifft eine Vorrichtung zur Reinigung von Abgasen, insbesondere von kathodenseitig entstehenden Abgasen einer Direkt-Alkohol-Brennstoffzelle, bzw. für einen daraus gebildeten Brennstoffzellenstapel.

Stand der Technik

Aus DE-199 21 816 C1 ist ein Brennstoffzellensystem umfassend einzelne Brennstoffzellen bekannt. Das System weist weiterhin eine Entsorgungsvorrichtung zur Aufnahme der durch den Betrieb der Brennstoffzellen gebildeten Abfallprodukte auf. Dies ist insbesondere eine Filtereinrichtung und eine Ionenaustauschereinrichtung.

Durch Filtereinrichtungen ist es vorteilhaft möglich die entstehenden Abfallprodukte voneinander zu trennen und getrennt zu sammeln, was die spätere Entsorgung erleichtert. Dies kann beispielsweise zur Umwandlung von an der Anode entstehendem gasförmigem CO_2 zu festem Karbonat genutzt werden.

Bei der in DE 199 21 816 C offenbarten Ionenaustauschereinrichtung als Entsorgungsvorrichtung wird zunächst ein Abfallprodukt umgewandelt und anschließend in einer Aufnahmeeinrichtung gesammelt. Bei dem in DE 199 21 816 C1 beschriebenen Brennstoffzellensystem kann die Brennstoffseite des Systems so vorteilhaft völlig entkoppelt von der Umwelt betrieben werden.

Nachteilig bei diesem System ist jedoch, daß die Abfallprodukte innerhalb des Systems zunächst gesammelt werden, und erst zu einem bestimmten Zeitpunkt aus dem System entnommen werden.

Aufgabe und Lösung

Die Aufgabe der Erfindung ist es, eine Vorrichtung zur Abgasreinigung für eine PEM-Brennstoffzelle zu schaffen, bei welchem ein unerwünschter Austrag an Alkohol vermieden wird.

- 5 Die Aufgabe wird gelöst durch eine Vorrichtung zur Abgasreinigung für eine Direkt-Alkohol-Brennstoffzelle gemäß Hauptanspruch, sowie durch ein Verfahren zum Betreiben einer solchen Brennstoffzelle, bzw. eines Brennstoffzellenstapels gemäß der Nebenansprüche. Vorteilhafte Ausführungsformen der
- 10 Reinigungsvorrichtung, des Brennstoffzellensystems und des Verfahrens sind den jeweils rückbezogenen Ansprüchen zu entnehmen.

Gegenstand der Erfindung

- 15 Die erfindungsgemäße Vorrichtung zu Abgasreinigung für eine Direkt-Alkohol-Brennstoffzelle verbindet die Vorteile eines Wärmeaustauschers mit denen einer Abluftreinigung.

- 20 Die Vorrichtung zur Abgasreinigung umfaßt eine Zuführungsleitung für die Zuführung eines Oxidationsmittels zum Kathodenraum der Direkt-Alkohol-Brennstoffzelle und eine Abführungsleitung für die Abführung eines Abgases aus der Direkt-Alkohol-Brennstoffzelle. Die Zu- und Abführungsleitung sind zumindest in einem Bereich nebeneinander angeordnet und
- 25 durch eine poröse Schicht voneinander getrennt. Vorteilhaft sind die Leitungen für eine Betriebsführung im Gegenstrom vorgesehen.

- 30 Die Vorrichtung zur Abgasreinigung weist darüber hinaus einen Katalysator auf, der auf der Innenseite der Abführungsleitung in dem Bereich der porösen Schicht angeordnet ist. Dieser Katalysator wandelt regelmäßig den in der Brennstoffzelle unverbrauchten Alkohol, insbesondere Methanol, zusammen mit überschüssigem Luftsauerstoff in weniger schädliche
- 35 Produkte, wie beispielsweise Wasser und CO₂ um. Als ein da-

für geeigneter Katalysator ist beispielsweise Pt und/oder Pd zu nennen. Während des Betriebs einer Direkt-Alkohol-Brennstoffzelle kommt es regelmäßig dazu, daß ein nicht unerheblicher Teil des Brennstoffs, das heißt des Alkohols, insbesondere des Methanols, durch Diffusion durch die Polymer-Elektrolyt-Membran (PEM) in den Kathodenraum übertritt. Insbesondere bei Direkt-Methanol-Brennstoffzellen ist in Fachkreisen das Problem des Methanol cross-overs bekannt.

Optional kann auch die Anode an diese Abgasleitung angeschlossen sein. Dadurch wird auch das auf der Anode entstehende CO_2 , welches regelmäßig auch nicht umgesetzten Alkohol beinhaltet, in der Reinigungsvorrichtung gereinigt.

Die katalytische Umwandlung des in der Brennstoffzelle noch nicht umgesetzten Methanols in dem Abgas durch die Reinigungsvorrichtung wird vorteilhaft durch die der Abluft innewohnende Wärme beschleunigt. Dabei kann die Abluft aus einem Kathodenraum und/oder aus einem Anodenraum einer oder mehrerer Brennstoffzellen stammen.

In einer vorteilhaften Ausgestaltung der Reinigungsvorrichtung ist die poröse Schicht als eine wasserdurchlässige Membran ausgebildet. Dies ermöglicht eine vorteilhafte Befeuchtung des zugeführten Oxidationsmittels durch den Durchtritt von Wasser, welches sich in Form von Wasser oder Dampf in dem Abgas befindet durch die Membran auf die Oxidationsmittelseite. Da die Zuluft (Oxidationsmittel) regelmäßig weniger wassergesättigt ist als das Abgas, kommt es aufgrund des Konzentrationsgradientens regelmäßig zu einer Diffusion von Wasser durch die Membran in die trockene Zuluft.

Weiterhin wird der Wärmeübergang durch den Durchtritt des Wassers als Wasser oder Dampf vorteilhaft verbessert.

Geeignete Materialien für eine solche wasserdurchlässige Membran sind beispielsweise Nafion[®] oder auch Membranen auf Silikonbasis.

In einer ebenfalls vorteilhaften Ausgestaltung der Reinigungsvorrichtung ist die poröse Schicht, bzw. die wasser-
durchlässige Membran zusätzlich sauerstoffdurchlässig ausge-
bildet. Dadurch wird ein zusätzlicher Luft-, bzw. Sauer-
stoffeintrag von der Oxidationsmittelleitung durch die so-
wohl wasser- als auch luftdurchlässige Membran in die Ab-
luftleitung ermöglicht. Als Folge kommt es zu einer effekti-
veren katalytischen Umsetzung des unerwünschten Alkohols in
dem Abgas.

In der erfindungsgemäßen Vorrichtung zur Abgasreinigung ver-
einigen sich somit die Vorteile einer internen Wärmenutzung
und eines zumindest teilweisen Wasserkreislaufes mit einer
effektiven katalytischen Umsetzung und Reduktion von ausge-
tragenem, nicht umgesetzten Alkohol lokal an einem Ort des
Brennstoffzellensystems. Die Abgasreinigung, die gleichzei-
tig als Wärmeaustauscher und Befeuchtereinheit für das zuge-
führte Oxidationsmittel fungiert, kann dadurch vorteilhaft
besonders kompakt ausgestaltet sein.

Spezieller Beschreibungsteil

Nachfolgend wird der Gegenstand der Erfindung anhand
von Figuren näher erläutert, ohne daß der Gegenstand der
Erfindung dadurch eingeschränkt wird.

Die Figur 1 zeigt schematisch die erfindungsgemäße Vorrich-
tung zur Abgasreinigung. Eine Zuluftleitung 1 für die Zufüh-
rung eines Oxidationsmittels zum Kathodenraum einer Brenn-
stoffzelle und eine Abluftleitung 2 für die Abführung eines
Abgases aus einer Brennstoffzelle sind zumindest teilweise
parallel zueinander angeordnet und in diesem Bereich durch
eine poröse Schicht 3 getrennt. Vorteilhaft werden die Lei-
tungen derart angeordnet, daß sich dadurch eine Betriebsfüh-
rung im Gegenstrom ergibt.

Auf der der Abgasleitung zugewandten Seite der porösen
Schicht befindet sich Katalysator 4 zur Umsetzung von Alko-

hol im Abgas, welcher in der Brennstoffzelle nicht vollständig umgesetzt wurde.

Die Pfeile markieren die Richtung der vorteilhaften Stoffströme (Wasser und Sauerstoff) und den Wärmetransport durch die poröse Schicht hindurch.

Die Figur 2 zeigt zwei Ausführungsformen der erfindungsgemäßen Reinigungsvorrichtung, die jeweils einer Brennstoffzelle zugeordnet ist. Bei der rechten Figur ist die Vorrichtung zur Reinigung von Abgas in die Zu- und Abführungsleitungen des Oxidationsmittels auf der Kathodenseite angeordnet.

Möglich ist aber auch die Anordnung, wie sie links in der Figur 2 angedeutet wird. Das Anodenabgas, insbesondere gebildetes CO_2 , wird zusammen mit Anteilen von Wasserdampf und Alkohol, insbesondere Methanol, in das Kathodenabgas geleitet und dann zusammen der erfindungsgemäßen Vorrichtung zur Abgasreinigung zugeführt.

Bei Brennstoffzellenstapeln, ist auch eine Anordnung der Vorrichtung zur Abgasreinigung in sogenannten Sammelkanälen denkbar, anstelle in einzelnen Zu- und Abführungskanälen für jeweils eine Brennstoffzelle.

Patentansprüche

1. Vorrichtung zur Abgasreinigung für eine Direkt-Alkohol-Brennstoffzelle oder einen darauf aufgebauten Brennstoffzellenstapel, umfassend wenigstens eine Zuführungsleitung (1) zur Zuführung eines Oxidationsmittels in einen Kathodenraum der Brennstoffzelle und wenigstens eine Abführungsleitung (2) zur Abführung von Abgas aus der Brennstoffzelle,
gekennzeichnet durch,
a) einen Bereich, in dem die Zuführungs- und Abführungsleitung zumindest teilweise nebeneinander angeordnet und durch eine poröse Schicht (3) getrennt sind, und
b) einen Katalysator (4), der auf der zur Abführungsleitung (2) gerichteten Oberfläche der porösen Schicht (3) aufgebracht ist.
2. Vorrichtung zur Abgasreinigung nach vorhergehendem Anspruch, wobei die poröse Schicht als eine wasserdurchlässige Membran ausgebildet ist.
3. Vorrichtung zur Abgasreinigung nach einem der vorhergehenden Ansprüche 1 bis 2, wobei die poröse Schicht zusätzlich sauerstoffdurchlässig ausgestaltet ist.
4. Vorrichtung zur Abgasreinigung nach einem der vorhergehenden Ansprüche 1 bis 3, bei dem die Abführungsleitung sowohl zur Abführung von Abgas sowohl aus einem Anodenraum als auch aus einem Kathodenraum ausgebildet ist.
5. Vorrichtung zur Abgasreinigung nach einem der vorhergehenden Ansprüche 1 bis 4, bei dem der Katalysator eine Methanolumwandlung zu katalysieren vermag.

6. Direkt-Alkohol-Brennstoffzelle mit wenigstens einer Vorrichtung zur Abgasreinigung nach einem der Ansprüche 1 bis 5.

7. Brennstoffzellenstapel, mit wenigstens zwei Direkt-Alkohol-Brennstoffzellen und wenigstens einer Vorrichtung zur Abgasreinigung nach einem der Ansprüche 1 bis 5.

8. Verfahren zum Betreiben einer Direkt-Alkohol-Brennstoffzelle oder eines Direkt-Alkohol-Brennstoffzellenstapels mit wenigstens einer Vorrichtung zur Abgasreinigung nach einem der Ansprüche 1 bis 5 mit den Schritten

a) das Abgas wenigstens einer Brennstoffzelle wird durch eine Abführungsleitung geführt, die über eine poröse Schicht an eine Zuführungsleitung zur Zuführung eines Oxidationsmittels zu wenigstens einer Brennstoffzelle angrenzt,

b) es findet ein Wärmeübergang aus dem Abgas über die poröse Schicht zum Katalysator statt,

c) der Katalysator wandelt den in dem Abgas befindlichen Alkohol zumindest teilweise in Wasser und CO_2 um.

9. Verfahren nach vorhergehendem Anspruch 8, wobei zusätzlich Wasser aus dem in der Abführungsleitung befindlichen Abgas durch die als wasserdurchlässige Membran ausgebildete poröse Schicht in die Zuführungsleitung diffundiert, und das in der Zuführungsleitung befindliche Oxidationsmittel das Wasser zumindest teilweise aufnimmt.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 9, wobei zusätzlich Sauerstoff aus dem in der Zuführungsleitung befindliche Oxidationsmittel durch die als sauerstoffdurchlässige Membran ausgebildete poröse Schicht in das in der Abführungsleitung befindlichen Abgas diffundiert, und dort zur katalytischen Umsetzung des Alkohols beiträgt.

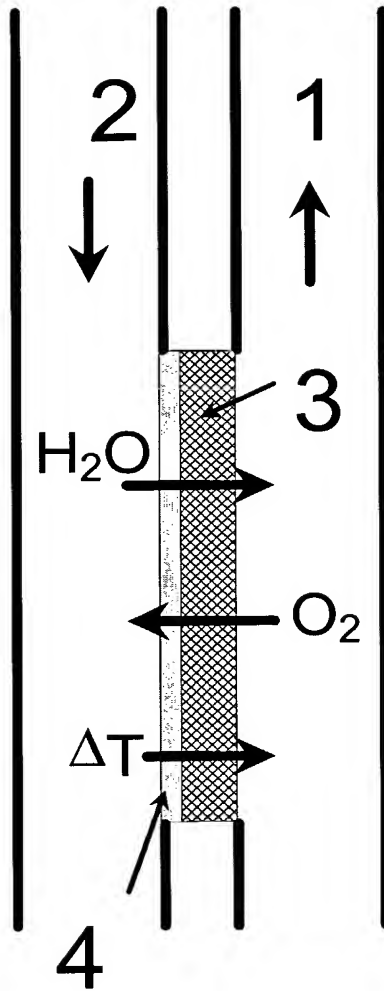


Fig. 1

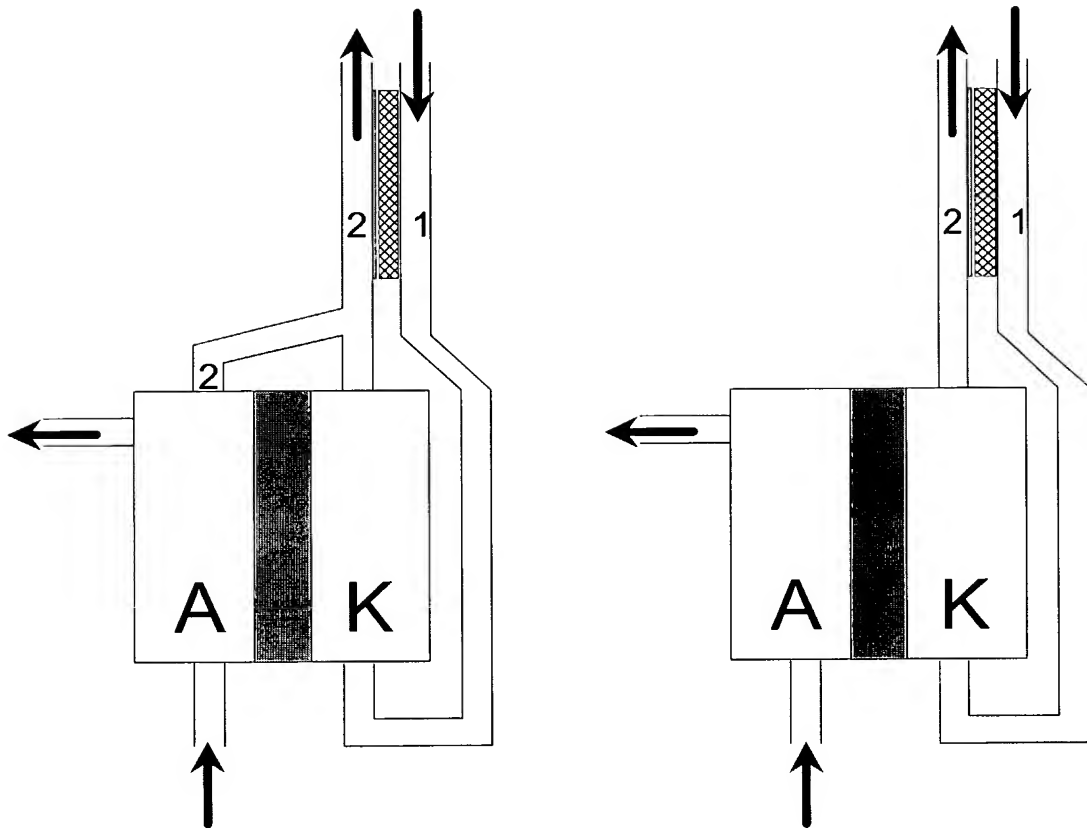


Fig. 2